

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-099968

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

C07D303/24

(21)Application number : 06-237867

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 30.09.1994

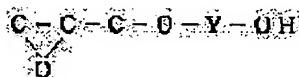
(72)Inventor : INOMA EIJI
AKASE HISASHI
MURAI NOBUYUKI
MURAI HIROYA

(54) PRODUCTION OF (METH)ACRYLATE HAVING EPOXY GROUP

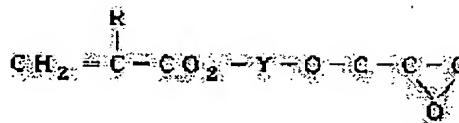
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a modifying agent for coatings or resins by reacting the monoglycidylether of a diol compound with a (meth)acrylic acid lower alkyl ester.

CONSTITUTION: (A) A (meth)acrylic acid lower alkyl ester and (B) a diol monoglycidyl ether of formula I (Y is divalent hydrocarbon which may contain an oxygen atom in the main chain) are subjected to an ester exchange reaction in the presence of an ester exchange catalyst (preferably titanium alkoxide) preferably at 60-120° C to obtain the objective compound of formula II (R is H, methyl). The component B is preferably obtained by subjecting a diol of formula: HO-Y-OH and an epoxyhalohydrin to a ring-opening addition reaction in the presence of a catalyst (preferably boron trifluoride complex), adding a hydrogen halide-removing agent (preferably an alkali(ne earth) metal hydroxide) to the reaction mixture, and subsequently recovering the objective compound from the obtained reaction mixture.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-99968

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 303/24

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平6-237867

(22) 出願日

平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人

000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者

猪間 栄治

兵庫県明石市大久保町西脇1180-170

(72) 発明者

赤瀬 寿

兵庫県加古郡播磨町本荘206-1

(72) 発明者

村井 信行

三重県四日市市東邦町一番地 三菱化成株式会社四日市工場内

(72) 発明者

村井 浩也

三重県四日市市東邦町一番地 三菱化成株式会社四日市工場内

(74) 代理人

弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 エポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法

(57) 【要約】

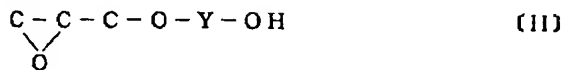
【目的】 グリシジル基を有する(メタ)アクリレート
の有利な製造法を提供する。

【構成】 (メタ)アクリル酸メチルとジオールのモノ
グリシジルエーテルとをエステル交換触媒の存在下に反
応させる。

【特許請求の範囲】

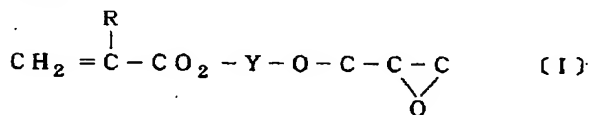
【請求項 1】 (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルと、下記一般式〔II〕

【化 1】



(式中、Y は主鎖中に酸素を含んでいてもよい 2 価の炭化水素基を表す) で示されるジオールモノグリシジルエーテルとを、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする下記一般式〔I〕

【化 2】



(式中、R は水素原子またはメチル基を表し、Y は前示一般式〔II〕と同じものを表す) で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 2】 下記一般式〔III〕

【化 3】 $\text{HO} - \text{Y} - \text{OH}$ (III)

(式中、Y は前示一般式〔II〕と同じものを表す) で示されるジオールとエピハロヒドリンとを触媒の存在下で開環付加反応させ、次いで反応混合物に脱ハロゲン化水素剤を添加して閉環反応させ、得られた反応混合物から上記一般式〔II〕で示されるジオールモノグリシジルエーテルを回収し、これを(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする一般式〔I〕で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 3】 一般式〔III〕で表されるジオールとエピハロヒドリンとを脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させ、反応混合物から一般式〔II〕で示されるジオールモノグリシジルエーテルを回収し、これを(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする一般式〔I〕で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 4】 エステル交換反応の反応混合物に水を添加してエステル交換触媒を失活させたのち、有機溶媒でエポキシ基を有する(メタ)アクリレートを抽出することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 5】 エステル交換触媒が、チタンアルコラート、有機スズ化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類

金属の炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 6】 一般式〔II〕または〔III〕における 2 価の炭化水素基 Y が、炭素数 2~8 のアルキレン基であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 7】 脱ハロゲン化水素剤がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物であることを特徴とする請求項 2 ないし 6 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 8】 開環付加反応の触媒が 3 フッ化ホウ素錯体であることを特徴とする請求項 2 記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 9】 エステル交換反応を、60~120℃で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塗料等の原料として有用なエポキシ基を有する(メタ)アクリレート、特に末端にグリシジル基を有する(メタ)アクリレートの製造方法に関する。

【0002】

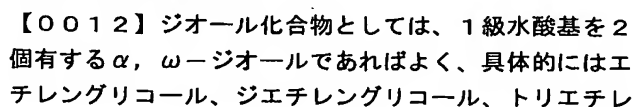
【従来の技術】 2-グリシジルオキシエチルメタクリレート等に代表されるグリシジル基を有する(メタ)アクリレート化合物は、特公昭 48-22169 に示されているように塗料または樹脂改質剤の原料として有用な化合物である。この化合物は、(メタ)アクリロイル基部分でビニル重合を行った後、側鎖のエポキシ基部分で他の官能基と架橋反応を行い、塗膜として有用な性質を発現する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この化合物の製造法としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートにエピハロヒドリンを開環付加反応させ、次いで生成した 2-(3'-ハロ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)エチル(メタ)アクリレートをアルカリで閉環する方法が知られている。(Zh. Org. Khim., 11 (8), 1616-19 (1975))

【0004】

【化 4】



ングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、p-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0013】上記の開環付加反応では、通常モノエーテル体に加えてジエーテル体も生成する。反応に用いるジオール化合物の分子量が大きくなると、生成するモノエーテル体とジエーテル体との沸点や溶媒への溶解性などの物性が近似して来るので、両者の分離が困難となる。従って、通常は炭素数2~10のアルキレンジオールないしは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリ-1, 3-プロパンジオール、ジ-1, 4-ブタンジオール等のアルキレン鎖の中間に酸素を含んでいる炭素数4~10のアルキレンジオールを用いるのが好ましい。特に好ましいのは中間に酸素を含んでもよい炭素数2~8のアルキレンジオールである。

【0014】なお、ジオールに対するエピハロヒドリンの反応比率を小さくしてジエーテル体の生成を抑制する場合には、更に高分子量のポリエチレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を用いることも可能であるが、その場合でもジオールとしては平均分子量500以下のものを用いるのが好ましい。エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン又はエピブromoヒドリンが用いられるが、エピクロロヒドリンが入手が容易なので好んで用いられる。

【0015】反応に供するジオールとエピハロヒドリンの比率は通常モル比で1:1、5~2:1の範囲である。ジオールに対するエピハロヒドリンのモル比が大きいと、ジエーテルの生成が多くなり、逆にモル比が小さいと、未反応ジオールが多量に残存し、いずれの場合も目的物であるモノエーテルの収量が低下し好ましくない。ジオールに対するモノエーテルの収率が最も良いのは、モル比を1:1付近で反応させた場合である。ジオールとエピハロヒドリンの反応は、両者を同時に反応器

に仕込むよりも、先ず反応器にジオールと触媒を混合した液を調製しておき、これにエピハロヒドリンを徐々に添加してゆく方法が好ましい。このようにするとジエーテルの副生を抑制することができ、また反応熱による温度上昇により重合などの副反応が生起するのを抑制することができる。

【0016】触媒としては、酸性触媒、3級アミン、4級アンモニウム塩などを用いることができるが、なかでも3ふつ化ホウ素ジエチルエーテル錯体や4塩化スズなどのルイス酸触媒、特に三フッ化ホウ素エーテル錯体が好ましい。触媒の使用量は、ジオールに対して通常0.1~10モル%である。

【0017】反応温度は-20℃~100℃、好ましくは0~70℃程度で行われる。反応はジオールの融点以上で行なうのが好ましい。反応は、無溶媒でも行ないうるが、炭化水素、エーテル等の反応に不活性な溶媒を用いることもできる。反応温度がジオールの融点よりも低い場合には、溶媒を用いて反応系を液相に維持する。

【0018】反応は通常ジオールとエピハロヒドリンとを混合したのち10分~20時間程度で完了する。反応の完了はガスクロマトグラフィー等でエピハロヒドリンの消失を確認することにより確認できる。この反応で得られる反応混合物には、反応に供するジオールとエピハロヒドリンのモル比にもよるが、通常20~50%程度のモノエーテル(開環してハロアルコール型になっている)、数~40%程度のジエーテル、数~40%程度の未反応ジオールが含まれており、更にこれらに加えて重合物、触媒等も存在している。

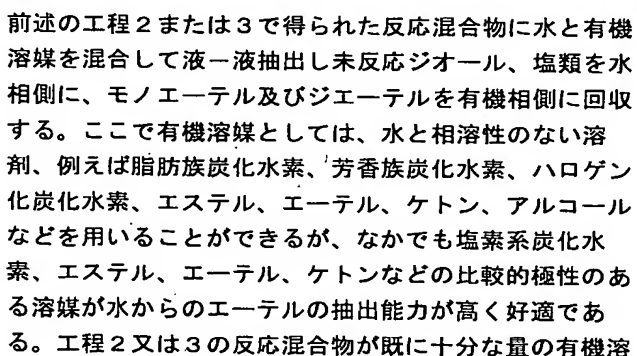
【0019】この反応混合物から直ちにモノエーテルを分離することも可能であるが、通常はこの反応混合物をそのまま脱ハロゲン化水素剤で処理して閉環させてから分離を行う。

工程2: オキシラン環の閉環反応

上記の反応で得たハロアルコールのモノエーテル、ジエーテルを含む反応混合物に、脱ハロゲン化水素剤を添加してオキシラン環の閉環反応をおこなう。

【0020】

【化6】



媒を含有している場合には、追加の有機溶媒の添加は不要である。抽出は通常 10～60℃で行われる。

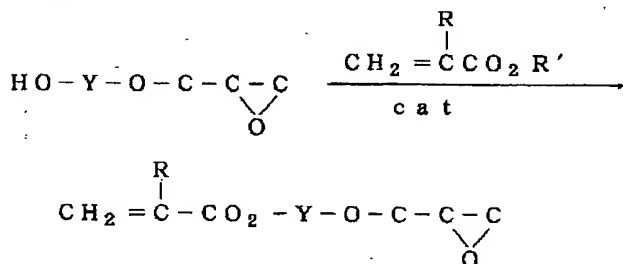
【0029】エーテルを含む有機相からは蒸留によってモノエーテルとジエーテルとを分離する。蒸留は、エポキシ化合物の分解を防ぐために、通常は減圧下で行われる。なお、エーテルを含む有機相は、蒸留に先立ち、水洗して混入しているジオール成分を除去するのが好ましい。ジエーテルは次工程のエステル交換反応で反応せず、そのまま製品のグリシジル基を有する(メタ)アクリレート中に混入してくるので、この蒸留工程ではジエーテルの混入量を5重量%以下に抑制するのが望ましい。副生物として回収されたジエーテルは樹脂の改質剤などの用途に用いることができる。また、抽出に際し水相中に移行したジオールは、必要に応じて抽出、または蒸留によって回収し再使用することができる。

【0030】工程5：ジオールモノグリシジリエーテルと(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとのエステル交換

上述により得られたジオールモノグリシジリエーテルと(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させ、目的とするグリシジル基を有する(メタ)アクリレートを生成させる。

【0031】

【化8】



【0032】(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル等が用いられる。特に好ましいのはメチルエステル又はエチルエステルである。反応は、連続式でも回分式でも行うことができる。反応は、溶媒の存在下または非存在下で実施できるが、原料の(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルを溶媒をかねて過剰に用いるのが好ましい。通常、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルは、ジオールモノグリシジリエーテルに対してモル比で2～5倍用いる。

【0033】この反応では低級アルコールが副生するが、この反応は平衡反応なので生成した低級アルコールを反応系外に留去することによって反応をさらに進行させることができる。エステル交換触媒としては、チタンアルコラート、有機スズ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の弱酸塩(炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩など)、アルカリ金属アルコキサイドなどの一般的なエステル交

換触媒が用いられる。好ましくはチタンアルコラート、有機スズ化合物が用いられる。硫酸などの強酸は、エポキシ基と反応するので避けるのが好ましい。

【0034】触媒の使用量は、ジオールモノグリシジリエーテルに対し通常0.1～10モル%である。反応温度は通常50～130℃、好ましくは60～120℃でおこなう。反応温度が低すぎると反応の進行が遅くなり、逆に高すぎるとアクリロイル基の重合が顕著となる。上述の反応温度でも、アクリロイル基の重合を防止するために、重合防止剤を使用し、さらに酸素を反応系内に導入するのが好ましい。

【0035】重合防止剤としては、フェノチアジン、p-フェニレンジアミンなどの芳香族アミン、ヒドロキノン、p-メトキシフェノールなどのフェノール誘導体、ニトロ化合物、芳香族ニトロ化合物などを単独または併用して用いることができる。酸素は、反応系が爆発範囲内にはいらないように、不活性ガスで希釈して反応系内に導入するのが好ましい。通常は酸素濃度が0.1～10容量%、好ましくは1～5容量%のガスとして導入する。

【0036】エステル交換反応が終了したならば、反応混合物に水を加えて触媒を失活させる。水の添加量は反応混合物に対し0.5～10(容量)倍程度が好ましい。反応混合物は次いで有機溶媒で抽出して、グリシジル基を有する(メタ)アクリレートを含有有機溶媒相を取得する。これを蒸留して有機溶媒を留出させると、グリシジル基を有する(メタ)アクリレートが製品として得られる。この蒸留に際しても重合防止剤と分子状酸素を併用するのが好ましい。なお、エステル交換反応の反応混合物中には未反応の(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルが残存しているので、抽出に先立ち予め簡単な蒸留により除去しておくのが好ましい。抽出により得た有機溶媒相から有機溶媒を留去する際に一緒に留出させることも可能であるが、留出液から溶媒と(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとを更に分離しなければならない。また、水を加えて触媒を失活させると、触媒中のチタンやスズ等の金属が不溶性化合物を形成して析出するので、抽出に先立って濾過して除去しておくのが好ましい。

【0037】このようにして得られるグリシジル基を有する(メタ)アクリレートは、用いるモノエーテルの純度にもよるが、通常は90%以上の純度であり、このまま樹脂の原料として使用することができる。さらに高純度のものが必要であればさらに蒸留により容易に所望の純度まで精製できる。

【0038】実施例-1

2段階法による1, 4-ブタンジオールモノグリシジリエーテルの合成と、これを用いたアクリル酸メチルとのエステル交換反応

工程イ：1, 4-ブタンジオールとエピクロロヒドリン

の開環付加反応

1, 4-ブタンジオール90g (1mol)、三フッ化ホウ素エーテル錯体0.7gを500mlのフラスコに仕込み、窒素シール下、55℃に昇温した。攪拌下、これにエピクロロヒドリン92.5g (1mol)を2時間かけて滴下した。

【0039】滴下終了後さらに30分間攪拌してガスクロマトグラフィーでエピクロロヒドリンが消失したことを確認した。1, 4-ブタンジオールの反応率は約68%であり、1, 4-ブタンジオールに対する反応率はモノエーテル体47%、ジエーテル体16%であった。

【0040】工程ロ：エポキシ環の開環反応

前記で得られた反応液を30℃に水冷し、攪拌下に48%NaOH水溶液75g (NaOH0.9mol)を1時間かけて滴下した。滴下終了後さらに30分間攪拌し、ガスクロマトグラフィーで反応が十分に進行したことを確認し、反応を終了した。

【0041】工程ハ：1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの分離

前記の反応液に水325gを加え、ジクロロメタン150mlで4回抽出し、エーテル体をジクロロメタン層に回収した。ついでジクロロメタン抽出液を水50mlで洗浄した。この抽出液からジクロロメタンを留去したのち、5mmHgの減圧下で1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルを単蒸留により回収した。初留分5gを除いた後、留出温度115℃～117℃で1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル45g (0.31mol)を得た。得られたモノグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル96.1%、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル1.7%、1, 4-ブタンジオール1.2%であった。

【0042】工程ニ：モノグリシジルエーテルとアクリル酸メチルとのエステル交換反応

前記で得られた1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル45g (0.31mol)、アクリル酸メチル93.4g (1.08mol)及びチタンテトラ-n-ブトキシド5.3g (0.016mol)をウイットマー管をつけたフラスコに仕込み、還流下に生成したメタノールを留去しながら反応を行った。反応温度92～97℃で5時間反応させ、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの転化率が98%に達したところで反応を終了した。この間、塔頂の留出温度は57～78℃であった。

【0043】反応液を冷却後、100mlの水を加え、加熱して触媒を加水分解した。蒸留してアクリル酸メチルを水とともに蒸留除去した。塔頂温度が100℃に達した時点で蒸留を終えた。得られた濃縮液を冷却後、濾過して析出した触媒分解物を除去した。濾液をジクロロメタン200mlで抽出した。ジクロロメタン相を活性

炭で処理したのちジクロロメタンを蒸留除去して、缶残液として、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル55.3g (0.28mol)を得た。

【0044】得られた4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーによる分析で4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル90.4%、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル0.4%、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル1.0%であった。反応に用いた1, 4-ブタンジオールからの一貫収率は28%であった。

【0045】実施例-2

1段階法による1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの合成

1, 4-ブタンジオール45g (0.5mol)及びエピクロロヒドリン46.3g (0.5mol)をフラスコに仕込み、30℃で水冷後、攪拌下に48%NaOH水溶液41.6g (NaOH0.5mol)を1時間かけて滴下した。

【0046】滴下終了後さらに1時間攪拌してからガスクロマトグラフィーで反応液を分析した。1, 4-ブタンジオールの反応率は49%で、1, 4-ブタンジオールに対する反応率はモノエーテル体33%、ジエーテル体1%であった。未反応のエピクロロヒドリンもかなり残存していた。この反応液を実施例-1の工程ハ

(1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの分離)と同様に処理し、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル(純度95%)15gを得た。

【0047】実施例-3

1段階法による1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの合成と、これを用いたアクリル酸メチルとのエステル交換反応

1, 4-ブタンジオール90g (1mol)、エピクロロヒドリン92.5g (1mol)及びテトラヒドロフラン200gをフラスコに仕込み、5℃に冷却後、攪拌しながら48%NaOH水溶液83.2g (NaOH1mol)を1時間かけて滴下した。反応液は高粘度のスラリーとなった。滴下終了後30℃に昇温して、1時間、さらに攪拌したのち反応液を分析したところ、1, 4-ブタンジオールの転化はわずかで、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルは0.03molしか生成していなかった。これから、析出した固体はNaOHと推定した。この反応液をさらに昇温し、50～60℃で1時間反応させたところ、1, 4-ブタンジオールの転化率は58%に達した。1, 4-ブタンジオールに対する反応率はモノエーテル体30% (43.6g, 0.30mmol)、ジエーテル体1.2% (2.4g, 0.012mmol)であった。

【0048】この反応液に水300gを添加し、150mlのジクロロメタンでエーテル体を水相から抽出する

操作を4回反復した(150ml×4回)。ここでは抽出したジクロロメタン相は水洗はしなかった。このジクロロメタン抽出液から常圧で溶媒を回収後、ウィットマー精留管を装着した蒸留装置で1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルを蒸留した。圧力3mmHgで、初留3.5gをカット後、塔頂温度104~111℃で本留分28.5gを得た。

【0049】得られたモノグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル86.3%、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル0.6%、1, 4-ブタンジオール12.7%であった。1, 4-ブタンジオールが多いのは、ジクロロメタン抽出液を水洗しなかったことによると思われる。

【0050】1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテル22.6g、アクリル酸メチル46.8g、フェノチアジン50mg、及びエステル交換触媒として炭酸ナトリウム1.6gを用い、実施例1と同様の装置で常圧で還流下にエステル交換反応を行った。還流温度は88℃でほとんど変化がなかった。還流開始から3.5時間して反応液の組成を分析したところ、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルの転化率は10%であった。これから、炭酸ナトリウム触媒ではさらに高い温度で反応する必要があると判断した。

【0051】反応液から内温が105℃になるまでアクリル酸メチルを留去し、次いでアクリル酸エチル28.4gを加えて、塔頂から生成低級アルコールを抜き出しながら引続きエステル交換反応を行った。塔頂温度は60~80℃、反応温度は105~130℃で推移し、反応開始後1時間で反応を停止した。反応液を分析したところ、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルの転化率は98%、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの収率は、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルに対して55%であった。高沸成分がかなり生成していた。これは反応温度がかなり高かったためと考えられる。

【0052】比較例-1

2段階法による4-ヒドロキシブチルアクリレートとエピクロロヒドリンとからの4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの合成

4-ヒドロキシブチルアクリレート144g及び触媒と

して3フッ化ホウ素エーテル錯体0.7gをフラスコに仕込み、55℃に昇温した後、攪拌しながらエピクロロヒドリン92.5gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの転化率は約70%で、ほとんどがクロロエーテル体に転化していた。

【0053】この反応液を水冷し、攪拌下、これに48%NaOH水溶液75gを、1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルは生成していたが、分解生成物や更にその反応物である1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルなどが相当量生成していた。

【0054】この反応液にジクロロメタン500mlを加えて希釈したのち濾過し、濾液を50mlの水で水洗した。このジクロロメタンをガスクロマトグラフィーで分析したところ、生成物は4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテル約50%、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテル約20%を含んでいた。

【0055】比較例-2

1段階法による4-ヒドロキシブチルアクリレートとエピクロロヒドリンとからの4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの合成

4-ヒドロキシブチルアクリレート72g(0.5mol)及びエピクロロヒドリン46.3g(0.5mol)をフラスコに仕込み、攪拌下に水冷しながら48%NaOH水溶液41.7g(NaOHとして0.5mol)を反応温度が40℃を超えないように1時間かけて滴下した。反応液に白色の粘稠固体が析出し攪拌できなくなったため、テトラヒドロフラン100mlを途中で添加した。滴下終了後、反応液を分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートが加水分解されて生成した1, 4-ブタンジオールが大量に生成しており、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの生成は痕跡量であった。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、グリシシル基を有するアクリレートを工業的に有利に製造することができる。